



TITLE:

Studies on Oxidation Catalysis by Perovskite Oxides and Photocatalysts for Environmental Applications(Abstract_要旨)

AUTHOR(S):

Tamai, Kazuki

CITATION:

Tamai, Kazuki. Studies on Oxidation Catalysis by Perovskite Oxides and Photocatalysts for Environmental Applications. 京都大学, 2020, 博士(工学)

ISSUE DATE:

2020-03-23

URL:

<https://doi.org/10.14989/doctor.k22466>

RIGHT:

許諾条件により本文は2021-03-22に公開; 許諾条件により要旨は2020-06-01に公開

京都大学	博士（工学）	氏名	玉井和樹
論文題目	Studies on Oxidation Catalysis by Perovskite Oxides and Photocatalysts for Environmental Applications (ペロブスカイト酸化物や光触媒による環境調和型の酸化触媒作用に関する研究)		
(論文内容の要旨)			
<p>本学位論文は、環境負荷低減を指向した酸化触媒作用に関する研究成果をまとめたものであり、2編6章から構成される。第1編（第1-3章）では、既存の Pt/Ba/Al₂O₃ に替わる非 Pt 系 NO_xトラップ触媒の開発を目的として、Sr-Fe 系ペロブスカイト酸化物の NO_x 酸化および吸蔵特性を評価している。特に、Ruddlesden-Popper 型（RP 型）の層状ペロブスカイト Sr₃Fe₂O_{7-δ} が示す多元的な機能に注目している。第2編（第4-6章）では、光触媒作用を用いた低温での酸化触媒作用について検討している。塩基修飾 TiO₂ 光触媒による低温駆動型の NO_xトラップ触媒の開発（第4章）ならびに、Nb₂O₅ 光触媒を用いた有機物の可視光選択酸化の活性向上（第5-6章）についての研究内容となっている。</p> <p>第1章では、RP 型 Sr₃Fe₂O_{7-δ} の NO_x 酸化および吸蔵特性を、層状構造を持たない SrFeO_{3-δ} と比較検討している。Sr₃Fe₂O_{7-δ} は高い熱安定性を示し、同じ 1273 K で焼成した Pt/Ba/Al₂O₃ に匹敵する NO_x 吸蔵活性を示した。Sr₃Fe₂O_{7-δ} の SrO 層は強い NO_x 吸着サイトとして働き、SrFeO_{3-δ} の3倍程度の表面 NO_x 密度をもたらした。また、これらの Sr-Fe 系ペロブスカイトが、その優れた酸素放出能により、格子酸素を用いた NO 酸化に活性を示すことを見出した。さらに、Pd/Sr₃Fe₂O_{7-δ} は水素を還元剤に用いた NO_x 吸蔵・還元試験において、Pt/Ba/Al₂O₃ を上回る高い NO_x 除去活性を示した。つまり、Sr₃Fe₂O_{7-δ} が NO_x 酸化能と吸蔵能を併せ持ち、非 Pt 系 NO_xトラップ触媒として機能することを実証した。</p> <p>第2章では、第1章での検討結果に基づき、NO 酸化時における格子酸素の動的挙動の解明を目的として、波長分散型 XAFS（DXAFS）法を用いた検討を行っている。DXAFS 法により得られた試料の Sr K 殻 XANES から、NO との反応による格子酸素放出挙動を得た。反応モデルによる解析から、Sr-Fe 系ペロブスカイト上での NO 酸化は、酸素の移動過程が律速であることを見出した。また、Sr₃Fe₂O_{7-δ} が SrFeO_{3-δ} より小さな酸素移動障壁を持つことを明らかにした。以上の結果より、触媒の結晶構造が NO との反応による酸素放出特性に強く影響しており、RP 構造をもつ Sr₃Fe₂O_{7-δ} は優れた酸素放出能を示すことを明らかにした。</p> <p>第3章では、SrFeO_{3-δ} の吸蔵酸素が低温での NO 酸化に有効である点に注目している。Pt 触媒が活性を示さない 423 K 以下の低温条件における NO 酸化活性の向上を目的として、SrFeO_{3-δ} の Fe サイトを異種元素で部分置換した触媒の酸素放出特性を評価した。Mn や Co の部分置換によって、SrFeO_{3-δ} の酸素放出・吸蔵能は向上した。特に、Mn 置換触媒において低温での NO 酸化活性が向上し、室温での NO 酸化を達成した。DXAFS 法を用いた格子酸素挙動の観察から、SrFeO_{3-δ} および Co 置換触媒では brownmillerite 相の生成によって酸素放出・吸蔵が大幅に抑制されることを見出した。一方、Mn 置換触媒は酸素放出後も立方晶構造を維持し、酸素移動障壁の著しい減少が確認された。これが、Mn 置換触媒における低温での高い NO 酸化活性につながったと結論している。</p>			

京都大学	博士（工学）	氏名	玉井和樹
<p>第1編の研究成果から、RP型ペロブスカイトのNO_xトラップ触媒としての有用性を初めて実証した。また、従来のペロブスカイト型NO酸化触媒とは異なる、格子酸素を用いた新規なNO酸化機構を、DXAFS法を用いたその場分析により明らかにした。さらに、吸蔵酸素のNO酸化特性を活用することで、Pt触媒を上回る低温でのNO酸化活性を達成した。</p> <p>第4章では、塩基修飾TiO_2光触媒を用いた低温でのNO_xトラップについて検討している。TiO_2光触媒は紫外光照射により、従来のPd交換ゼオライトを上回るNO_x吸蔵量を示し、塩基で修飾することによりさらに吸蔵量は増大した。特に、アルカリ土類金属で修飾した際に、熱安定性とNO_x吸蔵活性の向上がみられた。また、修飾塩基によってNO_x吸着強度やNO_x吸着形態を制御できることを見出した。最も高い活性を示したBa-TiO_2の活性点構造について、X線吸収分光による検討から、TiO_2表面と強く相互作用した単核Ba種が光NO_x吸蔵における活性種であることを明らかにした。</p> <p>第5章では、Nb_2O_5光触媒の可視光選択酸化の高活性化を目的として、ソルボサーマル(ST)法を用いた高活性Nb_2O_5ナノ粒子の合成について検討している。エチレングリコールを溶媒としたST反応により、層間にエチレングリコールが配位した層状ニオブ化合物を合成した。さらに、焼成を施し層間配位子を除去することで、もとの板状構造を維持したまま結晶化したTT相Nb_2O_5が得られることを見出した。合成したNb_2O_5は高い比表面積を有しており、ベンジルアルコールの選択光酸化に高い活性を示すことを見出した。</p> <p>第6章では、Nb_2O_5光触媒に真空下で加熱処理を施すことで、これまで困難であったトルエンなどの芳香族炭化水素類の可視光下での光酸化活性が劇的に向上することを見出した。紫外可視分光スペクトルより、真空処理を施したNb_2O_5に芳香族炭化水素が吸着することで、可視光領域に配位子-金属間電荷移動(LMCT)遷移に由来する新たな光吸収が生じることを見出した。また、電子スピン共鳴分光法を用いた反応機構の検討から、LMCT遷移によって生成したラジカルカチオンを経由した新しい光酸化機構を提案した。</p> <p>第2編の研究成果から、光NO_xトラップにおけるTiO_2への塩基修飾効果を明らかにし、Ba-TiO_2の活性種に関してより詳細な構造を提案した。分子状酸素を酸化剤とした光触媒による有機物の選択酸化は、グリーンな酸化プロセスとして近年注目されており、開発したST法によるナノ粒子の合成法は、他の酸化物光触媒にも応用可能である。また、新たに提案したLMCT遷移を経由した反応機構は、他の光触媒上でも起こりうることから、有機物の光酸化反応にとって重要な知見であると考えられる。</p>			

(論文審査の結果の要旨)

本論文は、環境負荷低減を指向した酸化触媒反応に関する研究成果をまとめたものであり、Sr-Fe 系ペロブスカイト触媒を用いた非 Pt 系 NO_xトラップ触媒の開発と、光触媒を用いた低温 NO_x 酸化除去および有機物の選択光酸化の高性能化について検討している。得られた主な研究成果は以下の通りである。

1. RP 型層状ペロブスカイト Sr₃Fe₂O_{7-δ} の NO_xトラップ性能の評価

非 Pt 系 NO_x トラップ触媒の開発を目的として、RP 型層状ペロブスカイトの Sr₃Fe₂O_{7-δ} に注目している。Sr₃Fe₂O_{7-δ} は SrFeO_{3-δ} と比較して高い表面 NO_x 吸蔵密度を示し、これが SrO 岩塩層への強い NO_x 吸着に起因することを見出した。また、これらの触媒が、従来のペロブスカイト触媒と異なる、格子酸素を用いた NO 酸化能を示すことも見出した。NO_x 酸化能と吸蔵能を併せ持つ RP 型 Sr₃Fe₂O_{7-δ} が、既存の Pt/Ba/Al₂O₃ に匹敵する非 Pt 系 NO_x トラップ触媒として機能することを初めて実証した。

2. 触媒の酸素放出能を利用した NO 酸化機構の解明

NO 酸化時における Sr-Fe 系ペロブスカイトの格子酸素放出挙動を、DXAFS 法によって明らかにした。SrFeO_{3-δ} や Sr₃Fe₂O_{7-δ} 上での NO 酸化は、固体内の酸素移動過程に律速されていること、ならびに、酸素移動障壁が結晶構造に強く依存していることを見出した。Sr₃Fe₂O_{7-δ} は SrFeO_{3-δ} と比較して小さな活性化障壁を示した。また、SrFeO_{3-δ} の Fe サイトを Mn で部分置換することで、酸素移動特性は改善することを見出した。

3. 光触媒作用を用いた環境調和型の低温酸化反応の高性能化

TiO₂ 光触媒の高い NO_x 酸化活性を低温排ガスからの NO_x 除去に応用し、TiO₂ を塩基で修飾した際の NO_x 吸蔵性能への影響について検討した。NO_x の吸着強度や吸着形態は修飾塩基により制御でき、アルカリ土類金属が効果的であることを見出した。Ba-TiO₂ における光 NO_x 吸蔵の活性種は、単核 Ba 種であることを明らかにした。また、Nb₂O₅ 光触媒を用いた有機物の選択酸化の高性能化を目的として、ST 法を用いた高活性 Nb₂O₅ ナノ粒子の合成方法の開発した。さらに、これまで困難であった芳香族炭化水素類の可視光酸化を、Nb₂O₅ の表面修飾により達成した。LMCT 遷移で生成するラジカルカチオンを経由した選択光酸化機構を新しく提案した。

以上、本論文は、非 Pt 系 NO_x トラップ触媒として RP 型 Sr₃Fe₂O_{7-δ} を開発し、さらに、光触媒作用を活用した酸化反応に関しても、新たな反応機構の提案など有用な知見をもたらした。特に、Sr-Fe 系ペロブスカイトについては、その場分析手法により NO 酸化時における格子酸素のダイナミクスについて明らかにし、学術上、實際上寄与するところが少なくない。よって、本論文は博士（工学）の学位論文として価値あるものと認める。また、令和 2 年 2 月 14 日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行って、申請者が博士後期課程学位取得基準を満たしていることを確認し、合格と認めた。

要旨公開可能日：令和 2 年 6 月 1 日以降